



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 FEV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

**This Page Blank (uspto)**



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>3 MARS 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0302531</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>03 MARS 2003</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Mr Henry NEEL - Département Propriété Industrielle 4-8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) AM 1932 - HN/fo			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
		N°	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PVDF THERMIQUEMENT STABLE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale :		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>3 MARS 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0302531</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		AM 1932 - HN/fo	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		NEEL	
Prénom		Henry	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.65	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.87	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		henry-andre.neel@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Henry NEEL		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PVDF THERMIQUEMENT STABLE

## [Domaine de l'invention]

5 Les polymères à base de fluorure de vinylidène  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  (VDF) tels que par exemple le PVDF (polyfluorure de vinylidène) sont connus pour offrir d'excellentes propriétés de stabilité mécanique, une très grande inertie chimique, ainsi qu'une bonne résistance au vieillissement. Ces qualités sont exploitées pour des domaines d'application variés. On citera par exemple, la

10 fabrication de pièces extrudées ou injectées pour l'industrie du génie chimique ou la microélectronique, l'utilisation sous forme de gaine d'étanchéité pour le transport des gaz ou des hydrocarbures, l'obtention de films ou de revêtements permettant la protection dans le domaine architectural, et la réalisation d'éléments protecteurs pour des usages électrotechniques.

15 La présente invention concerne un procédé de fabrication de PVDF homopolymère ou copolymère. Plus précisément un procédé par polymérisation radicalaire du fluorure de vinylidène (VDF), et éventuellement d'un comonomère, en dispersion aqueuse en utilisant un persulfate comme initiateur (aussi appelé amorceur) et dans lequel on ajoute de l'acétate de sodium. On

20 effectue la polymérisation éventuellement en présence d'un additif tensioactif encore appelé émulsifiant ou surfactant. Le PVDF obtenu doit contenir le moins possible de cet émulsifiant et en général de l'ordre de 300 ppm au plus.

## [L'art antérieur et le problème technique]

25

Le brevet **US 4025709** décrit la polymérisation du VDF en présence de persulfate de potassium comme initiateur, d'acétate de sodium et d'un additif dispersant qui peut être un perfluorooctanoate de sodium (ex 1-3) ou un sulfonate de formule  $\text{Rf-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{M}$  dans laquelle M désigne un métal alcalin

30 on l'ammonium. La proportion d'additif dispersant par rapport au PVDF formé est comprise entre 550 et 2200 ppm. Le PVDF est obtenu sous forme d'un latex qu'on sèche à l'étuve ou qu'on sépare par centrifugation pour obtenir le PVDF. Il

n'y a pas de lavage du latex, le PVDF contient donc entre 550 et 2200 ppm d'additif dispersant. Avec ce mode de séchage l'additif tensioactif n'est pas éliminé ou très partiellement éliminé contrairement à l'invention revendiquée.

Le brevet **EP 169328 (US 4569978)** décrit la polymérisation du VDF en présence de Diisopropyl peroxydicarbonate (IPP) comme initiateur et il n'y a pas d'acétate de sodium. Le brevet **EP 816397** décrit un procédé similaire au précédent sauf que l'initiateur est du peroxyde de ditertiobutyle.

Le brevet **EP 387938** décrit la polymérisation du VDF en présence de persulfate d'ammonium comme initiateur, d'acétate d'éthyle comme agent de transfert de chaîne mais sans acétate de sodium ni additif dispersant.

Le brevet **US 5955556** décrit la polymérisation du VDF en présence d'un couple oxydant-réducteur mais sans additif dispersant ni acétate de sodium. L'oxydant peut être un persulfate.

Le PVDF fabriqué selon les procédés décrits plus haut présente une stabilité thermique insuffisante pour des applications qui requièrent une transformation par extrusion, moulage par compression ou injection.

L'art antérieur a aussi décrit l'incorporation de sels dans le PVDF pour le stabiliser à thermiquement. Le brevet **FR 1298572** décrit du PVDF contenant des sels de baryum ou de strontium. Le brevet **US 3728303** décrit la polymérisation du VDF en présence de persulfate d'ammonium comme initiateur mais sans additif dispersant. On ajoute ensuite dans le PVDF du chlorure ou du chlorate de sodium ou de potassium. Le brevet **EP 870792** décrit la polymérisation du VDF en présence de persulfate comme initiateur et d'un additif dispersant qui est du perfluorooctanoate d'ammonium. On ajoute du nitrate de potassium soit au cours de la polymérisation du VDF soit dans le PVDF avant son introduction dans une extrudeuse. La demande de brevet **BE 9600257 (US 5929152)** décrit l'amélioration de la stabilité du PVDF par l'addition d'un sel de bismuth.

On a maintenant trouvé qu'en effectuant la polymérisation en dispersion aqueuse en utilisant un persulfate comme initiateur et qu'en ajoutant de l'acétate de sodium et éventuellement un alkylsulfonate de potassium on obtenait un PVDF très stable thermiquement à condition que la stabilité

thermique ne soit pas dégradée par des résidus indésirables de tensio actif. On effectue la polymérisation éventuellement en présence d'un additif tensioactif pour augmenter la quantité de PVDF produite par batch de polymérisation. mais dans ce cas le PVDF obtenu doit contenir un niveau d'additif tensioactif résiduel

5 suffisamment faible pour ne pas affecter la stabilité thermique. Pour arriver à ce niveau faible de résidu tensioactif il suffit d'atomiser la dispersion. Les tensioactifs ont en effet la propriété de s'éliminer si la température d'atomisation est suffisamment élevée. La teneur en additif tensioactif doit être inférieure à 300 ppm en poids par rapport au PVDF pour éviter une détérioration de la

10 stabilité thermique.

[Brève description de l'invention]

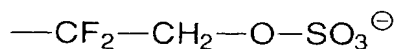
La présente invention concerne un procédé de fabrication de PVDF

15 homopolymère ou copolymère par polymérisation radicalaire du fluorure de vinylidène (VDF), et éventuellement d'un comonomère, en dispersion aqueuse en présence d'un agent de transfert, d'un persulfate comme initiateur radicalaire, éventuellement d'un additif tensioactif, éventuellement d'une paraffine, dans lequel :

- 20 a) on ajoute de l'acétate de sodium soit au début, soit au cours, soit après la polymérisation,
- b) on ajoute éventuellement un alkylsulfonate de potassium après la polymérisation,
- c) on obtient une dispersion aqueuse de PVDF,
- 25 d) on recueille le PVDF par atomisation de la dispersion obtenue en c) avec de l'air à une température comprise entre 120 et 220°C, la dispersion aqueuse obtenue en c) n'étant pas lavée à l'eau avant atomisation.

On obtient ainsi un PVDF contenant de l'acétate de sodium,

30 éventuellement un alkylsulfonate de potassium et contenant moins de 300 ppm d'additif tensioactif. Il contient aussi des extrémités de chaîne :



provenant de l'utilisation du persulfate comme initiateur. Ce PVDF est très stable thermiquement. La présente invention concerne aussi ce PVDF en tant que produit nouveau.

5

Selon la nature de l'additif tensioactif et ses proportions le procédé est dit "en émulsion", ou tous autres procédés dérivés de l'émulsion (microsuspension, miniémulsion...) réalisable avec du persulfate comme amorceur, lesquels sont parfaitement connus par l'homme de l'art. Après la fin de la polymérisation on  
10 sépare le PVDF de l'eau et des restes éventuels des réactifs engagés.

Dans le cas des procédés type émulsion, le polymère se présente sous la forme d'un latex composé de particules très fines, dont le diamètre moyen est généralement inférieur à 1 micron. Ce latex peut être coagulé et  
15 éventuellement concentré en éliminant une partie de l'eau par exemple par centrifugation. Certains additifs tensioactif éventuellement utilisés à la polymérisation peuvent entraîner une dégradation de la stabilité thermique s'ils restent présents dans le PVDF. Puis on peut sécher le latex et simultanément éliminer le tensioactif en le mettant au contact d'un gaz chaud dans un  
20 atomiseur et on recueille le PVDF en poudre. Cette technique est connue et utilisée dans les procédés de fabrication du PVDF.

Selon une forme avantageuse l'invention est un procédé discontinu ou semi-continu de fabrication de PVDF homopolymère ou copolymère dans  
25 lequel :

- on charge le réacteur de polymérisation avec de l'eau, l'additif tensioactif éventuel et éventuellement une paraffine,
- le réacteur est désaéré pour éliminer l'oxygène,
- le réacteur est porté à la température choisie et on charge le VDF et le  
30 monomère éventuel jusqu'à atteindre la pression voulue,
- l'agent de transfert est introduit dans le réacteur soit en totalité soit en partie au départ et en partie au cours de la polymérisation,



- on ajoute de l'acétate de sodium en une ou plusieurs fois soit au début, soit au cours, soit après la polymérisation,
- on ajoute le persulfate (l'initiateur) en totalité ou en partie pour démarrer la polymérisation et la baisse de pression qui en résulte est compensée par l'ajout de VDF et du comonomère éventuel,
- le reste éventuel de l'initiateur est ajouté au cours de la polymérisation,
- après introduction de la quantité prévue de VDF et de comonomère éventuel le réacteur est dégazé et on obtient une dispersion aqueuse de PVDF,
- on ajoute éventuellement un alkyl sulfonate de potassium,
- la dispersion aqueuse de PVDF est introduite dans un atomiseur avec de l'air à une température comprise entre 120 et 220°C et on recueille le PVDF en poudre.

La température choisie est la température suffisante pour polymériser le VDF et est de l'ordre de 45 à 130°C et avantageusement entre 70 et 90°C. La pression voulue est de l'ordre de 35 à 125 bars.

Le volume d'eau dans lequel on réalise la dispersion des monomères, les quantités d'additif tensioactif, d'initiateur et d'agent de transfert sont déterminables facilement par l'homme de métier. On effectue la polymérisation dans un réacteur agité.

[Description détaillée de l'invention]

**S'agissant du comonomère fluoré éventuel** il est avantageusement choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir par l'action de radicaux libres pour se polymériser et qui contient, directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy. A titre d'exemple de comonomère on peut citer le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (TRFE); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) ethers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)ether (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) ether (PEVE) et le

perfluoro(propyl vinyl) ether (PPVE); le perfluoro( 1,3 -dioxole); le perfluoro(2,2-dimethyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$  dans laquelle X est  $\text{SO}_2\text{F}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCN}$  ou  $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ; le produit de formule  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ; le  
 5 produit de formule  $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 or 5; le produit de formule  $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  dans laquelle  $\text{R}_1$  est l'hydrogene ou  $\text{F}(\text{CF}_2)_z$  et z vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule  $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$  dans laquelle  $\text{R}_3$  est  $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ - et z est 1, 2, 3 or 4; le perfluorobutyl ethylene (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropene et le 2-trifluoromethyl-3 ,3 ,3 -trifluoro- 1 -propene. On  
 10 peut utiliser plusieurs comonomères. S'agissant du PVDF copolymère la proportion de VDF est d'au moins 60% en poids pour 40% de comonomère et de préférence d'au moins 85% en poids pour 15% de comonomère. Le comonomère est avantageusement choisi parmi l'HFP, le CTFE, le TFE et le TRFE.

15

**S'agissant du tensioactif** dans les procédés en émulsion on utilise avantageusement un tensioactif ionique dérivé d'un acide ou une d'une base organique. Les brevets US 4025709, US 4569978, US 4360652, EP 626396 et EP 0655468 décrivent les procédés de synthèse du PVDF par mise en  
 20 émulsion aqueuse du  $\text{VF}_2$  et sa polymérisation, on y trouve de nombreuses formules de tensioactifs.

A titre d'exemple on peut citer ceux de formule générale :  $\text{ZC}_n\text{F}_{2n}\text{COOM}$  dans laquelle Z est un atome de fluor ou de chlore, n est un nombre entier valant 6 à 13 et M est un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un groupe  
 25 ammonium ou un groupe ammonium comportant au moins un substituant alkyle inférieur.

On peut encore citer les perfluoroalkanoates de lithium de formule  $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_{n-2}\text{CO}_2\text{Li}$  où n = 7, 8, 9 et 10.

La quantité totale de tensioactif introduite, au départ ou en cours de  
 30 polymérisation, peut être comprise entre 0 et 5000 ppm du PVDF fabriqué (sensiblement égal à la charge totale de monomères fluorés mis en œuvre).

Avantageusement on utilise le perfluorooctanoate d'ammonium et le perfluorononanoate d'ammonium ou leur mélanges, c'est à dire le produit de formule  $ZC_nF_{2n}COOM$  dans laquelle Z est F, M l'ammonium et n moyen est compris entre 8 et 9.

5 Dans le cas ou un tensioactif est introduit à un taux supérieur à 300 ppm en poids par rapport au PVDF il est nécessaire de mettre en œuvre un procédé de séchage spécifique permettant de l'éliminer partiellement sans éliminer les autres espèces hydrosolubles présentes (acétate de sodium et l'alkylsulfonate de potassium éventuel). Lorsque le PVDF en dispersion aqueuse n'est pas  
10 soumis à un lavage à l'eau qui éliminerait simultanément le tensioactif ainsi que l'acétate de sodium et l'alkylsulfonate de potassium éventuel le procédé de séchage utilisé est l'atomisation de la dispersion aqueuse de PVDF. On a constaté en effet que le tensioactif était éliminé du PVDF pendant l'atomisation ou au moins fortement réduit à une teneur inférieure à 300 ppm par rapport au  
15 PVDF. L'atomisation s'effectue avec de l'air entre 120 et 220°C, l'extrait sec de la dispersion aqueuse de PVDF est avantageusement comprise entre 15 et 30%. Si l'extrait sec de la dispersion à la fin de la polymérisation est supérieur à cette fourchette on peut y ajouter de l'eau pour la diluer. Il est bien clair qu'ajouter de l'eau n'est pas un lavage, en effet il existe des procédés de  
20 traitement des dispersions fines telles que des latex dans lesquelles on transforme le latex en bouillie aérée ou crème sur laquelle on peut faire passer de l'eau qui ne reste pas dans cette crème. puis cette crème peut être ensuite diluée et séchée par exemple par atomisation.

Dans le cas ou on n'introduit pas de tensioactif ou qu'on introduit une  
25 quantité inférieure à 300 ppm on peut aussi effectuer un séchage par atomisation pour récupérer le PVDF.

La proportion de tensioactif dans le PVDF est déterminée par analyse RMN.

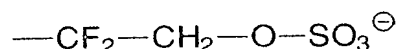
30 **Avantageusement on ajoute aussi, en plus du tensioactif, une paraffine.** La paraffine mise en œuvre a un point de fusion allant de 40 à 70°C

et représente de 0,005 à 0.05 % en poids par rapport au poids total des monomères fluorés.

S'agissant de l'amorceur et donc le persulfate , c'est avantageusement  
5 un persulfate alcalin et de préférence un persulfate de potassium ou d'ammonium.

Avantageusement l'amorceur (ou initiateur radicalaire) mis en œuvre représente de 50 à 600 ppm et de préférence 100 à 400 ppm en poids par rapport au poids total du ou des monomères fluorés mis en œuvre.

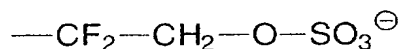
10 L'analyse RMN a mis en évidence des extrémités de chaîne :



Il est possible de quantifier le nombre de ces extrémités de chaîne par le rapport de leur nombre ramené à 1000 motifs de VDF. Ce taux dépend des masses moléculaires et de la quantité de persulfate utilisé. Le polymère selon  
15 l'invention a un taux extrémités de chaînes telles que citées plus haut compris entre 0.01 et 0,08 pour 1000 motifs VDF.

S'agissant de l'agent de transfert, on désigne ainsi tout produit qui permet de limiter la masse molaire du polymère tout en propageant la réaction  
20 de polymérisation. Les agents de transfert décrits dans l'art antérieur de la préparation du PVDF conviennent. Il présente le plus souvent une liaison hydrogène sensible à une attaque radicalaire. A titre d'exemple on peut citer l'acétone, l'isopropanol, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, le diéthylether, le méthyltertiobutyle ether, l'acétate de n-butyle, le malonate de diéthyle et le  
25 carbonate de diéthyle et différents composés chlorofluorocarbonés. La quantité d'agent de transfert dépend essentiellement de sa nature et de la masse molaire moyenne désirée pour la fraction de polymère obtenue en sa présence, laquelle conditionne la viscosité moyenne du produit final. De préférence, l'agent de transfert mis en œuvre représente de 0,05 à 5 % en poids par rapport  
30 au PVDF fabriqué. Avantageusement on utilise l'acétate d'éthyle.

Le phénomène de terminaison de chaînes génère des terminaisons –CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>H et –CF<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> parfaitement identifiables. Le radical issu de la réaction de transfert réinitie de nouvelles chaînes dans des proportions plus importantes que les radicaux générés par la décomposition du persulfate. c'est la raison pour laquelle les extrémités :



ne représentent que 0,3 à 1% de l'ensemble des extrémités de chaîne détectables.

10 **S'agissant de l'acétate de sodium** on utilise avantageusement l'acétate trihydrate CH<sub>3</sub>-COONa, 3H<sub>2</sub>O . La proportion exprimée en trihydrate est avantageusement comprise entre 50 et 600 ppm par rapport au PVDF fabriqué. Le sodium amené par l'acétate de sodium est mesurable par fluorescence X. Il est exprimé dans le tableau 2 en ppm pondéral de sodium par rapport au  
15 PVDF .

**S'agissant de l'alkyle sulfonate de potassium (R-SO<sub>3</sub>K)** la proportion en poids par rapport au PVDF fabriqué peut être comprise entre 0 et 300 ppm. Les groupes alkyles R de ce sulfonate sont linéaires ou ramifiés et ont de 1 à  
20 11 atomes de carbone. On préfère l'éthyle, le méthyle, l'isopropyle et le n-propyle. La proportion d'alkyle sulfonate dans le PVDF est déterminée par analyse RMN.

**Évaluation de la stabilité thermique :** A partir de 40g de poudre (de  
25 PVDF) on forme par moulage par compression sous 30 bars et à 205°C pendant 6 minutes une plaque de 260x20x4mm qui est soumise à une trempe à l'eau à 20°C. La plaque est ensuite réchauffée dans un four Metrastat® PSD 260 à 265°C pendant 1h. Après ce traitement thermique la plaque peut être plus ou moins colorée. La couleur est déterminée par une mesure de  
30 jaunissement. La plaque est mise sur une céramique blanche calibrée et l'indice



de jaunissement est mesuré à l'aide d'un colorimètre de marque Minolta® CR 200 en utilisant la norme ASTM D 1925 pour le calcul de l'indice de jaune.

On évalue aussi la stabilité thermique par un moulage de plaque. La poudre issue du séchage du latex est granulée dans une extrudeuse  
5 CLEXTRAL® BC 21 double vis corotative à une température de 230°C et une vitesse de rotation de 120 tours par minute. Une filière à jonc permet de faire des granulés de 4 mm. A l'aide de ces granulés des plaques de 65 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur sont pressées à 230°C pendant 9 min et 120 min à une pression de 20 bars. La coloration des plaques est mesurée à l'aide d'un  
10 colorimètre de marque Minolta® CR 200 en utilisant la norme ASTM D 1925 pour le calcul de l'indice de jaune.

[Exemples]

#### 15 Exemple 1

Dans un réacteur de 30 litres sont introduits à température ambiante :

- 21 litres d'eau déionisée,
- 29 g de paraffine de point de fusion égal à 60°C,
- 1,8 g d'acétate de sodium trihydrate.

20 Après fermeture et désaération le réacteur est mis sous agitation et chauffé à 83°C. Après introduction de 29 g d'acétate d'éthyle le réacteur est pressurisé à 85 bars avec du VDF. Après injection de 180 g d'une solution de persulfate de potassium à 0,5% en poids, la polymérisation démarre et la pression est maintenue à 85 bars par du VDF. Après introduction de 3500 g de VDF on  
25 rajoute 147 g d'acétate d'éthyle et 180 g d'une solution de persulfate de potassium à 0,5% en poids. Après introduction de 7600 g de VDF au total (temps= 2h) on laisse baisser la pression jusqu'à 40 bars et on dégaze le monomère résiduaire. Le latex est filtré et la paraffine excédentaire est éliminée. Le poids de latex obtenu est de 28,8 kg. Le taux de matières sèches  
30 (ou extrait sec) est de 24%. Dans le latex on rajoute 100 g d'une solution aqueuse contenant 0,5 g d'éthylsulfonate de potassium. Le latex est ensuite dilué à 20% de matières sèches et atomisé à l'aide d'un atomiseur NIRO

MINOR PRODUCTION® avec une température d'entrée d'air de 140°C et de sortie d'air de 85°C. Le débit d'évaporation d'eau est de 7 kg/h. la poudre obtenue est ensuite granulée à l'aide d'une extrudeuse CLEXTRAL® BC 21 à 230°C, 120 tr/min.

5

### Exemple 2

Dans un réacteur de 30 litres sont introduits à température ambiante :

- 17 litres d'eau déionisée,
- 2 g de paraffine de point de fusion égal à 60°C,
- 10 • 22,6 g d'une solution à 15% de perfluorooctanoate d'ammonium.

Après fermeture et désaération le réacteur est mis sous agitation et chauffé à 83°C. Après introduction de 88 g d'acétate d'éthyle le réacteur est pressurisé à 45 bars avec du VDF. Après injection de 300 g d'une solution de persulfate de potassium à 0,5% en poids, la polymérisation démarre et la pression est maintenue à 45 bars par du VDF. Après introduction de 1500 g de VDF on rajoute 100 g d'une solution de persulfate de potassium à 0,5% en poids. Après introduction de 8500 g de VDF au total (temps= 4h30) on laisse baisser la pression jusqu'à 15 bars et on dégaze le monomère résiduaire. Le latex est filtré. Le poids de latex obtenu est de 26,4 kg. Le taux de matières sèches (ou extrait sec) est de 30%. Dans le latex on rajoute 100 g d'une solution aqueuse contenant 0,6 g d'éthylsulfonate de potassium et 2 g d'acétate de sodium. Le latex est ensuite dilué à 20% de matières sèches et atomisé à l'aide d'un atomiseur NIRO MINOR PRODUCTION® avec une température d'entrée d'air de 140°C et de sortie d'air de 85°C. Le débit d'évaporation d'eau est de 7 kg/h. la poudre obtenue est ensuite granulée à l'aide d'une extrudeuse CLEXTRAL® BC 21 à 230°C, 120 tr/min.

### Exemple 3

Dans un réacteur de 30 litres sont introduits à température ambiante :

- 30 • 21 litres d'eau déionisée,
- 1,4 g de paraffine de point de fusion égal à 60°C,
- 1,8 g d'acétate de sodium trihydrate,



- 8,5 g d'une solution à 15% de perfluorooctanoate d'ammonium.

Après fermeture et désaération le réacteur est mis sous agitation et chauffé à 83°C. Après introduction de 29 g d'acétate d'éthyle le réacteur est pressurisé à 85 bars avec du VDF. Après injection de 180 g d'une solution de persulfate de potassium à 0,5% en poids, la polymérisation démarre et la pression est maintenue à 85 bars par du VDF. Après introduction de 3500g de VDF on rajoute 147 g d'acétate d'éthyle et 180 g d'une solution de persulfate de potassium à 0,5% en poids. Après introduction de 7600 g de VDF au total (temps= 2h) on laisse baisser la pression jusqu'à 40 bars et on dégaze le monomère résiduaire. Le latex est filtré et la paraffine excédentaire est éliminée. Le poids de latex obtenu est de 29,2 kg. Le taux de matières sèches (ou extrait sec) est de 25%. Le latex est ensuite dilué à 20% de matières sèches et atomisé à l'aide d'un atomiseur NIRO MINOR PRODUCTION® avec une température d'entrée d'air de 140°C et de sortie d'air de 85°C. Le débit d'évaporation d'eau est de 7 kg/h. la poudre obtenue est ensuite granulée à l'aide d'une extrudeuse CLEXTRAL® BC 21 à 230°C, 120 tr/min.

#### Exemple 4

Il est analogue à l'exemple 3, la seule différence est le rajout dans le latex avant atomisation de 100 g d'une solution aqueuse contenant 0,5 g d'éthyl sulfonate de potassium.

#### Exemple 5

Il est analogue à l'exemple 2, la seule différence est que l'ajout de 0,6 g d'éthyl sulfonate de potassium n'est pas effectué.

#### Exemple comparatif 1

Il est analogue à l'exemple 1, la seule différence est que ni l'acétate de sodium ni l'éthyl sulfonate de potassium ne sont ajoutés.



**Exemple comparatif 2**

Il est analogue à l'exemple 1; ni l'acetate de sodium ni l'ethyl sulfonate de potassium ne sont ajoutés. Par contre on ajoute dans le latex avant atomisation 100 g d'une solution aqueuse contenant 7,2 g de nitrate de sodium selon le  
5 brevet EP 870792.

**Exemple 6**

Dans un réacteur de 30 litres sont introduits à température ambiante :

- 17 litres d'eau déionisée,
- 10 • 2 g de paraffine de point de fusion égal à 60°C,
- 52.8 g d'une solution à 15% de perfluorooctanoate d'ammonium.

Après fermeture et désaération le réacteur est mis sous agitation et chauffé à 83°C. Après introduction de 88 g d'acétate d'éthyle le réacteur est pressurisé à 45 bars avec du VDF. Après injection de 300 g d'une solution de persulfate de potassium à 0,5% en poids, la polymérisation démarre et la pression est maintenue à 45 bars par du VDF. Après introduction de 1500 g de VDF on rajoute 100 g d'une solution de persulfate de potassium à 0,5% en poids. Après introduction de 8500 g de VDF au total (temps= 4h30) on laisse baisser la pression jusqu'à 15 bars et on dégaze le monomère résiduaire. Le latex est  
15 filtré. Le poids de latex obtenu est de 26,4 kg. Le taux de matières sèches (ou extrait sec) est de 30%. Dans le latex on rajoute 100 g d'une solution aqueuse contenant 2 g d'acétate de sodium. Le latex est ensuite dilué à 20% de matières sèches et atomisé à l'aide d'un atomiseur NIRO MINOR PRODUCTION® avec une température d'entrée d'air de 140°C et de sortie d'air  
20 de 85°C. Le débit d'évaporation d'eau est de 7 kg/h. la poudre obtenue est ensuite granulée à l'aide d'une extrudeuse CLEXTRAL® BC 21 à 230°C, 120 tr/min.

**Exemple 7**

30 Il est analogue à l'exemple 6, la seule différence est le rajout dans le latex avant atomisation de 100g d'une solution contenant 0.6g d'ethyl sulfonate de potassium. Les résultats sont sur les tableaux 1 et 2 ci après.



Tableau 1

exemple	eau (kg)	VDF total (kg)	tensioactif (g)	pression (bars)	persulfate (g)	acétate de sodium (g)	éthyle sulfonate de K (g)	PVDF (kg)	extrait sec	temps de poly.
1	21	7600	0	85	1,8	1,8	0,5	7200	25%	2h
2	17	8500	3,4	45	2,0	2,0	0,6	8000	30%	4h30
3	21	7600	1,3	85	1,8	1,8	0	6800	24%	2h
4	21	7600	1,3	85	1,8	1,8	0,5	6800	24%	2h
5	17	8500	3,4	45	2,0	2,0	0	8000	30%	4h30
comp 1	21	7600	0	85	1,8	0	0	6800	24%	2h
comp 2	21	7600	0	85	1,8	0	0	6800	24%	2h
6	17	8500	7,9	45	2	2	0	7900	30%	4h30
7	17	8500	7,9	45	2	2	0,6	7900	30%	4h30

Tableau 2

exemple	caractérisation analytique des granulés				stabilité thermique YI		
	extrémités O-SO <sub>3</sub> - pour 1000 VDF	tensioactif résiduaire ppm/PVDF	Na ppm/PVDF	éthyle sulfonate ppm/PVDF	Metrastat 1h 265°C	moulage de plaque 2h à 230°C	moulage de plaque 9 min à 230°C
1	0.04	0	35	69	21	16	8
2	0.04	120	36	70	25	15	8
3	0.04	<50	38	0	42	25	10
4	0.04	<50	40	60	20	15	7
5	0.04	130	39	0	42	27	16
comp 1	0.04	0	0	0	50	40	30
comp 2	0.04	0	0	0	50	45	30
6	0.04	190	40	0	40	23	13
7	0.04	200	40	65	18	12	7



## REVENDICATIONS

1 Procédé de fabrication de PVDF homopolymère ou copolymère  
par polymérisation radicalaire du fluorure de vinylidène (VDF), et  
5 éventuellement d'un comonomère, en dispersion aqueuse en présence d'un  
agent de transfert, d'un persulfate comme initiateur radicalaire, éventuellement  
d'un additif tensioactif, éventuellement d'une paraffine, dans lequel :

a) on ajoute de l'acétate de sodium soit au début, soit au cours, soit  
après la polymérisation,

10 b) on ajoute éventuellement un alkylsulfonate de potassium après la  
polymérisation,

c) on obtient une dispersion aqueuse de PVDF,

d) on recueille le PVDF par atomisation de la dispersion obtenue en c)  
avec de l'air à une température comprise entre 120 et 220°C, la dispersion  
15 aqueuse obtenue en c) n'étant pas lavée à l'eau avant atomisation.

2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'additif tensioactif  
est choisi parmi ceux de formule générale :  $ZC_nF_{2n}COOM$   
dans laquelle Z est un atome de fluor ou de chlore, n est un nombre entier  
20 valant 6 à 13 et M est un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un groupe  
ammonium ou un groupe ammonium comportant au moins un substituant alkyle  
inférieur.

3 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes  
25 dans lequel la proportion d'acétate de sodium est comprise entre 50 et 600 ppm  
par rapport au PVDF fabriqué.

4 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes  
dans lequel l'alkylsulfonate de potassium est choisi parmi l'éthyle, le méthyle,  
30 l'isopropyle et le n-propyle sulfonate de potassium.

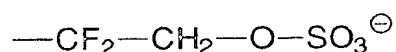
5 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la proportion d'alkylsulfonate de potassium est comprise entre 0 et 300 ppm par rapport au PVDF fabriqué.

5 6 Procédé discontinu ou semi-continu de fabrication de PVDF homopolymère ou copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel :

- on charge le réacteur de polymérisation avec de l'eau, l'additif tensioactif éventuel et éventuellement une paraffine,
- 10 • le réacteur est désaéré pour éliminer l'oxygène,
- le réacteur est porté à la température choisie et on charge le VDF et le monomère éventuel jusqu'à atteindre la pression voulue,
- l'agent de transfert est introduit dans le réacteur soit en totalité soit en partie au départ et en partie au cours de la polymérisation,
- 15 • on ajoute de l'acétate de sodium en une ou plusieurs fois soit au début, soit au cours, soit après la polymérisation,
- on ajoute le persulfate (l'initiateur) en totalité ou en partie pour démarrer la polymérisation et la baisse de pression qui en résulte est compensée par l'ajout de VDF et du comonomère éventuel,
- 20 • le reste éventuel de l'initiateur est ajouté au cours de la polymérisation,
- après introduction de la quantité prévue de VDF et de comonomère éventuel le réacteur est dégazé et on obtient une dispersion aqueuse de PVDF,
- on ajoute éventuellement un alkyl sulfonate de potassium,
- 25 • la dispersion aqueuse de PVDF est introduite dans un atomiseur avec de l'air à une température comprise entre 120 et 220°C et on recueille le PVDF en poudre.



7 PVDF homopolymère ou copolymère contenant de l'acétate de sodium, éventuellement un alkylsulfonate de potassium, moins de 300 ppm d'additif tensioactif et des extrémités de chaîne :



5 provenant de l'utilisation du persulfate comme initiateur.

8 PVDF selon la revendication 7 dans lequel l'additif tensioactif est choisi parmi ceux de formule générale :  $\text{ZC}_n\text{F}_{2n}\text{COOM}$  dans laquelle Z est un atome de fluor ou de chlore, n est un nombre entier valant 6 à 13 et M est un atome d'hydrogène ou de métal alcalin ou un groupe ammonium ou un groupe ammonium comportant au moins un substituant alkyle inférieur.

9 PVDF selon l'une quelconque des revendications 7 à 8 dans lequel la proportion d'acétate de sodium est comprise entre 50 et 600 ppm.

10 PVDF selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 dans lequel l'alkylsulfonate de potassium est choisi parmi l'éthyle, le méthyle, l'isopropyle et le n-propyle sulfonate de potassium.

20

11 PVDF selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 dans lequel la proportion d'alkylsulfonate de potassium est comprise entre 0 et 300 ppm par rapport au PVDF.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

D8 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		HN/fo - AM 1932	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		030237	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>			
PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PVDF THERMIQUEMENT STABLE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).</b>			
<b>Nom</b>		KAPPLER	
<b>Prénoms</b>		Patrick	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	4bis, chemin de Fontville	
	<b>Code postal et ville</b>	69130	ECULLY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		GAUTHE	
<b>Prénoms</b>		Véronique	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	18, lotissement Chantemerle	
	<b>Code postal et ville</b>	69360	TERNAY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		Paris-la-Défense, le 28 février 2003 Henry NEEL	



**This Page Blank (uspto)**